

CLIPPEDIMAGE= JP404198308A

PAT-NO: JP404198308A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04198308 A

TITLE: ACRYLAMIDE COPOLYMER

PUBN-DATE: July 17, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUMI, HIDEYUKI

HOTTA, HIROSHI

KIKUTA, MANABU

KAMIJUKKOKU, SHIGEO

TAKEDA, MASASHI

WADA, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

TORAY IND INC

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP02331085

APPL-DATE: November 28, 1990

INT-CL (IPC): C08F210/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the subject copolymer containing linearly and randomly arranged ethylene structural unit, acrylate structural unit and acrylamide structural unit containing quaternary ammonium salt and useful as an antistatic agent, etc., applicable without deteriorating the transparency, strength, elongation, etc., of the molded article.

CONSTITUTION: The objective copolymer having a weight-average molecular weight of 1,000-50,000 and containing the structural unit of formula IV derived from the structural unit of formula III can be produced by dropping and reacting a compound of formula $R<SP>5</SP>X$ ($R<SP>5</SP>$ is 1-12C alkyl; X is halogen, etc.) (e.g. methyl iodide) to an organic solvent solution of a linear random copolymer of 65-99mol% of ethylene structural unit of formula I, 0-15mol% of acrylate structural unit of formula II ($R<SP>1</SP>$ is 1-4C alkyl) and 1-35mol% of acrylic acid structural unit of formula III ($R<SP>2</SP>$ is 2-8C alkylene; $R<SP>3</SP>$ and $R<SP>4</SP>$ are 1-4C alkyl).

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198308

⑤ Int. Cl.⁵
C 08 F 210/02識別記号
MJG庁内整理番号
9053-4J※

④ 公開 平成4年(1992)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全18頁)

⑭ 発明の名称 アクリルアミド系共重合体

⑯ 特 願 平2-331085

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 発 明 者 角 英 行 大阪府大阪市東住吉区山坂3-7-12
 ⑱ 発 明 者 堀 田 寛 史 京都府京都市西京区大原野西境谷町4-12-120
 ⑱ 発 明 者 菊 田 学 京都府綴喜郡田辺町大字草内小字八田16番地の19
 ⑱ 発 明 者 上 拾 石 成 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑱ 発 明 者 武 田 正 志 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
 ⑲ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

アクリルアミド系共重合体

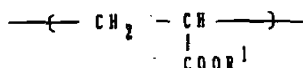
2 特許請求の範囲

1 式:

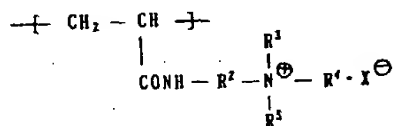


で表わされるエチレン構造単位55~99モル%、

一般式:

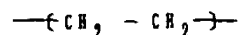


(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%および一般式:



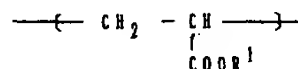
(式中、 R^2 は炭素数2~8のアルキレン基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 R^5 は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基または炭素数1~12の脂環アルキル基、 X はハロゲン原子、 CH_3OSO_3 または $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ を示す)で表わされるアクリルアミド構造単位1~35モル%からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のアクリルアミド系共重合体。

2 式:

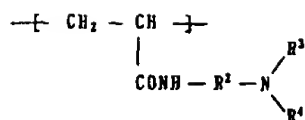


で表わされるエチレン構造単位55~99モル%、

一般式:



(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0~15モル%および一般式:



(式中、 R^2 は炭素数 2～8 のアルキレン基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基を示す) で表わされるアクリルアミド構造単位 1～35 モル % からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量 1000～50000 のアクリルアミド系共重合体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアクリルアミド系共重合体およびそれに有用な中間体に関する。さらに詳しくは、帯電防止剤として好適に使用しうるアクリルアミド系共重合体およびそれに有用な中間体に関

系として界面活性剤溶液が用いられているが、このような帯電防止剤は、洗浄により容易に除去されるため、恒久的な帯電防止能を付与することができないという欠点がある。

前記の方法では、内部添加型帯電防止剤としてグリセリン脂脂肪酸エステル、ソルビタン脂脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミド、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルイミダゾールの 4 級塩などが用いられている。これらの内部添加型帯電防止剤を用いたばあいには、表面の帯電防止剤が洗浄により失なわれたばあいであっても、その内部から新たな帯電防止剤が順次ブリードするため、帯電防止能が比較的長期間永続するという利点がある。しかしながら、このような内部添加型帯電防止剤には、洗浄後に帯電防止能が回復するまでに長時間を要し、また帯電防止剤が過度にブリードしたばあいには、粘着性が生じ、かえって塵などが付着しやすくなるという欠点があるほか、これらの帯電防止剤は低分子量のものであるた

する。

〔従来の技術〕

ポリオレフィン系樹脂、ABS 樹脂、塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂は、フィルム、袋体などとして包装材料や自動車部品などの材料に従来から汎用されているが、これらの熱可塑性樹脂は一般に電気抵抗が大きく、摩擦によって容易に帯電し、塵などを吸引するという重大な欠点があった。

そこで、近年熱可塑性樹脂に帯電防止能を付与する方法として、たとえば

イ) 帯電防止剤を樹脂表面に塗布したのち乾燥する方法、

ロ) 内部添加型帯電防止剤を樹脂中に練り込む方法、

ハ) シリコン系化合物を樹脂表面に塗布する方法、

ニ) 樹脂自体を改質する方法

などが提案されている。

しかしながら、前記イ)の方法では、帯電防止

め、たとえば高温での成形加工時の熱により揮散するので、必要以上の帯電防止剤を添加する必要があるという不利益や、その有効量を調整することが困難であった。

前記内部添加型帯電防止剤の欠点を解消するものとして、近時、メトキシ基の 20～80 モル % がジエタノールアミン変性されたポリメチルメタクリレート (特開平 1-176603 号公報)、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレートのグラフト共重合体 (特公昭 58-39860 号公報)、スチレン-無水マレイン酸共重合体をイミド変性したのち、4 級化しカチオン化したポリマー (特公平 1-29820 号公報)、末端がカルボキシル基のポリメチルメタクリレートをグリシジルメタクリレートで末端カルボキシル基をメタクリロイル基に変換した高分子量単量体とアミノアルキルアクリル酸エステルまたはアクリルアミドとのくし型共重合体およびその 4 級化カチオン変性品 (特開昭 62-121717 号公報) などの制電性官能基を有する高分子化合物が提案され

ている。しかしながら、前記高分子化合物は、いずれも透明性、強伸度などの樹脂の物性の低下を招き、しかも帯電防止能および耐久性が不十分であるなどの欠点があった。

前記(イ)の方法では、帯電防止能が半永久的に持続するが、シリコン系化合物は高価であり、また作業効率が悪いため、コスト面で不利であった。

また、前記(ロ)の方法は、樹脂に親水性基を導入する方法であるが、充分な帯電防止能を付与せしめるためには、かなりの量の親水性基を導入する必要があり、このように親水性基を導入したばかりには、樹脂そのものの耐吸湿性の低下、機械的性質の低下を招くおそれがあった。

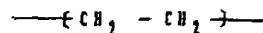
〔発明が解決しようとする課題〕

そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて半永久的に帯電防止能にすぐれることは勿論のこと、樹脂の物性をほとんど低下させることなく、また成形品のブロッキングを生じにくい帯電防止剤として好適に使用しうる化合物を

見出すべく鋭意研究を重ねた結果、前記物性をすべて同時に具備した化合物をようやく見出し、本発明を完成するに至った。

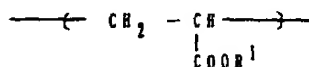
〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、①式：

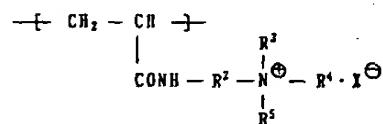


で表わされるエチレン構造単位65～99モル％、

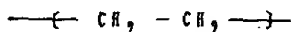
一般式：



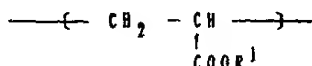
(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0～15モル％および一般式：



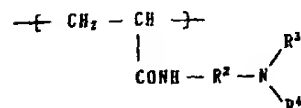
(式中、 R^2 は炭素数2～8のアルキレン基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアリールアルキル基または炭素数1～12の脂環アルキル基、 I はハロゲン原子、 CH_3OSO_3 または $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ を示す)で表わされるアクリルアミド構造単位1～35モル％からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000のアクリルアミド系共重合体、および②式：



で表わされるエチレン構造単位65～99モル％、一般式：



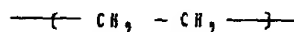
(式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるアクリレート構造単位0～15モル％および一般式：



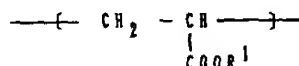
(式中、 R^2 は炭素数2～8のアルキレン基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を示す)で表わされるアクリルアミド構造単位1～35モル％からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000～50000のアクリルアミド系共重合体の中間体に関する。

〔作用および実施例〕

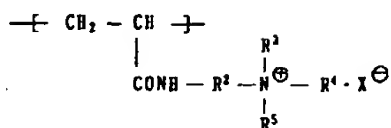
本発明のアクリルアミド系共重合体は、前記したように、式：



で表わされるエチレン構造単位65～99モル％、一般式：



(式中、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基を示す) で表わされるアクリレート構造単位 0～15 モル% および一般式:



(式中、 R^2 は炭素数 2～8 のアルキレン基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R^5 は炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアリールアルキル基または炭素数 1～12 の脂環アルキル基、 X はハロゲン原子、 CH_3OSO_3 または $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3$ を示す) で表わされるアクリルアミド構造単位 1～35 モル% からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量 1000～50000 のアクリルアミド系共重合体である。

本発明のアクリルアミド系共重合体中の式:

重合体の軟化点が低くなり、熱可塑性樹脂に配合したときにタックやベタツキが生じるようになる。本発明において、前記アクリレート構造単位が含まれているばあいには、熱可塑性樹脂に配合したときに強靱性および耐衝撃性が付与されるので好ましい。なお、本発明においては、前記アクリレート構造単位の割合は、軟化点と強靱性および耐衝撃性との釣り合いの点から、1～15モル%、なかんづく3～7モル%であることがとくに好ましい。

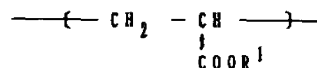
前記アクリレート構造単位において、 R^1 は炭素数 1～4 のアルキル基である。かかる R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基があげられ、これらの基は 1 分子中に混在してもよい。なお、これらの基のなかでは、メチル基およびエチル基はえられるアクリルアミド系共重合体の軟化点を維持するうえでとくに好ましいものである。

本発明のアクリルアミド系共重合体中の一般



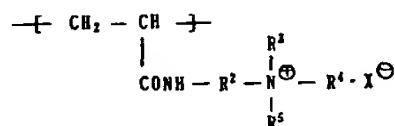
で表わされるエチレン構造単位の割合は 65～99 モル% である。該エチレン構造単位の割合が 65 モル% 未満であるばあいには、本発明のアクリルアミド系共重合体の軟化点が低くなり、熱可塑性樹脂に配合したときに、タックやベタツキが生じ、また 99 モル% をこえるばあいには、本発明のアクリルアミド系共重合体の帯電防止能が小さくなりすぎるようになる。なお、本発明においては、前記エチレン構造単位の割合は、軟化点および帯電防止能の釣り合いの点から、15～97 モル% であることがとくに好ましい。

本発明のアクリルアミド系共重合体中の一般式:



(式中、 R^1 は前記と同じ) で表わされるアクリレート構造単位の割合は 0～15 モル% である。該アクリレート構造単位の割合が 15 モル% をこえるばあいには、本発明のアクリルアミド系共

式:



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同じ) で表わされるアクリルアミド構造単位の割合は 1～35 モル% である。該アクリルアミド構造単位の割合が 1 モル% 未満であるばあいには、帯電防止能が小さくなりすぎ、また 35 モル% をこえるばあいには、本発明のアクリルアミド系共重合体を熱可塑性樹脂に配合したときに吸湿性が生じるようになる。なお、本発明においては、前記アクリルアミド構造単位の割合は、帯電防止能および吸湿性の釣り合いの点から、3～15 モル% であることがとくに好ましい。

前記アクリルアミド構造単位において、 R^2 は炭素数 2～8 のアルキレン基である。かかる

R^2 の具体例としては、たとえばエチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチレン基などがあげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。なお、これらの基のなかでは、製造の容易性および経済性の面からエチレン基およびプロピレン基が好ましく、とくにプロピレン基が好ましい。

前記 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基である。かかる R^3 および R^4 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基があげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。なお、これらの基のなかでは、帯電防止能付与の点からメチル基およびエチル基が好ましい。

前記 R^5 は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアリールアルキル基または炭素数1~12の脂環アルキル基である。かかる R^5 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-ラウリル基、

などのアルキル基；ベンジル基などのアリールアルキル基；シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などの脂環アルキル基があげられ、これらの基は1分子中に混在していてもよい。なお、前記 R^5 としては、本発明のアクリルアミド系共重合体の耐熱性の観点から、直鎖状アルキル基およびアリールアルキル基が好ましく、また帯電防止能付与の観点から低級アルキル基が好ましい。とくに好ましい R^5 としては、メチル基およびエチル基があげられる。

前記 X は、たとえばCl、Br、Iなどのハロゲン原子、 CH_3OSO_3 または $C_2H_5OSO_3$ であり、これらは1分子中に混在していてもよい。なお、これらのなかでは、帯電防止能の点からCl、 CH_3OSO_3 および $C_2H_5OSO_3$ が好ましい。

本発明のアクリルアミド系共重合体の重量平均分子量は、1000~50000である。該重量平均分子量が1000未満であるばあいには、分子量が小さくなりすぎて本発明のアクリルアミド系共

重合体を熱可塑性樹脂に配合し、加熱したときに揮散し、また50000をこえるばあいには、本発明のアクリルアミド系共重合体を熔融したときの粘度が大きくなりすぎ、作業性がわるくなる。好ましい重量平均分子量は3000~35000である。

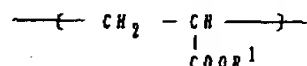
なお、本明細書でいう重量平均分子量とは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した単分散のポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。

本発明のアクリルアミド系共重合体は、テトラヒドロフラン(THF)やキシレンなどの通常のゲルパーミュエーションの溶離液に難溶であるので容易には測定することができないが、超高温GPC法(絹川、高分子論文集、44巻、2号、139~141頁(1987年))にしたがって測定することができる。

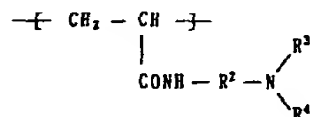
本発明のアクリルアミド系共重合体の中間体である式：



で表わされるエチレン構造単位、一般式：



(式中、 R^1 は前記と同じ)で表わされるアクリレート構造単位および一般式：



(式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同じ)で表わされるアクリルアミド構造単位からなる線状に不規則に配列した重量平均分子量1000~50000のアクリルアミド系共重合体の中間体は、たとえば以下の方法によってえられる。

まず、本発明のアクリルアミド系共重合体の中間体を製造するための原料としては、とくに限定はないが、より有利にはエチレン

(C_2H_4)と一般式：

$CH_2CHCOOR^1$ (式中、 R^1 は前記と同

じ)で表わされるアクリレートとからなる共重合体の(部分)加水分解物が用いられる。かかる共重合体は、エチレンと前記アクリレートを高圧重合法で共重合させることによって容易にえられる。

前記エチレンに由来するエチレン構造単位と前記アクリレートに由来するアクリレート構造単位との比率は、えられるアクリルアミド系共重合体のエチレン構造単位、アクリレート構造単位およびアクリルアミド構造単位の比率を決定することになるので、エチレンと前記一般式で表わされるアクリレートのモル比(エチレン/アクリレート)は、(エチレン構造単位)/(アクリレート構造単位)+(アクリルアミド構造単位)と等しくなるように共重合体される。

前記共重合体は、そのままでも用いるが、分子量が大きいため、たとえば水の存在下で高温高圧下で加水分解と同時に熱分解を行なう減成方法により低分子量化されることが好ましい。

などに記載された方法があげられる。

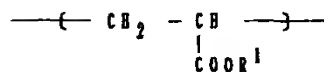
なお、本発明のアクリルアミド系共重合体は、着色されたばあいには商品的価値を損なうばあいがあるので、本発明に用いる原料としてはたとえば特開昭60-19008号公報に例示された方法の生成物を用いることが好ましい。

かくしてえられるエチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体を原料として本発明のアクリルアミド系共重合体およびその中間体がえられる。

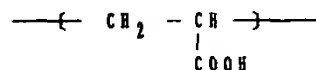
前記原料から本発明のアクリルアミド系共重合体の中間体を製造する方法についてはとくに限定はない。以下にその一例について説明する。

前記原料をたとえばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、デカン、クメン、シメンなどの芳香族または脂肪族炭化水素、ケトンなどの不活性溶媒に溶解し、これに前記原料のカルボキシル基に対して100~150モル%のジアルキルアミノアルキルアミンを添加し、130~220℃にて反応させてアクリル酸構造単位

このとき、アクリレートに起因する一般式：



(式中、 R^1 は前記と同じ)で表わされるアクリレート構造単位の全部または一部が加水分解により式：



で表わされるアクリル酸構造単位となる。

前記共重合体を熱分解することにより低分子量化した共重合体を調製するためには、水の存在下に、前記共重合体を反応温度150~500℃、反応圧力3~500kg/cm²で熱による分子切断により製造しうる。

また、本発明において、アクリル酸構造単位の割合は、水の仕込み割合、反応温度、圧力、時間などによって任意に調整しうる。

前記減成方法の具体例としては、たとえば特開昭53-57295号公報、特開昭53-65389号公報、特開昭60-19008号公報、特開昭60-19015号公報

位に含まれるカルボキシル基をジアルキルアミノアルキルアミドに変換してアクリルアミド系共重合体の中間体としたのち、たとえばアルキルハライド、ジアルキル硫酸塩などの公知の4級化剤でカチオン変性することにより、本発明の線状のアクリルアミド系ランダム共重合体がえられる。

かくしてえられる本発明のアクリルアミド系共重合体はすぐれた帯電防止能を呈する。その理由は定かではないが、本発明のアクリルアミド系共重合体に含まれたアクリルアミド構造単位が空気中の水分を取り込み、 I^\ominus がイオン化して電気伝導を示すため、低い電気抵抗を示すことに起因するものと考えられる。

また、本発明においては、アクリルアミド構造単位が高温下であっても揮発性を示さず、かつ本発明のアクリルアミド系共重合体中に化学的に組み込まれているので、加工時における揮散がなく、加工後においてはブロッキングの発生や熱可塑性樹脂の物性の低下を招くことがな

いと考えられる。

本発明のアクリルアミド系共重合体を適用する熱可塑性樹脂としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ABS樹脂などのポリスチレン系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；変性ポリフェニレンエーテルなどのポリエーテルなどがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

つぎに本発明のアクリルアミド系共重合体を製造例および実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

製造例 1

重量平均分子量78000のエチレン-アクリル酸エチル共重合体（アクリル酸エチル含量7モル%）200gを水2kgとともに磁気攪拌機付きの内容量4ℓのオートクレーブに仕込んだ。つぎに、チッ素ガスのバブリングにより水中に溶

解した酸素を完全に除去したのち、さらにチッ素ガスによる加圧（50kg/cm²）およびガス抜き（1kg/cm²）の操作を5回繰り返して、系内の酸素濃度を1ppm以下にした。

つぎにチッ素ガス雰囲気下で350℃、200kg/cm²の条件で4時間分解滅成反応を行なったのち、冷却した。

えられたエチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体の物性として重量平均分子量、赤外吸収スペクトルおよび¹H-NMRスペクトルを以下の方法にしたがって調べた。重量平均分子量および各構造単位の含量を第1表に示す。また、赤外吸収スペクトルを第1図に、¹H-NMRスペクトルを第2図に示す。

（重量平均分子量）

高分子論文集、44巻、2号、139～141頁（1987年）に記載の方法に準じて測定した。ウォーターズ社製、GPC-244〔カラム：昭和電工（株）製、Shodex、A-80M/S（2本）〕を用い、溶媒として1-クロロナフタレンを用い、流量

0.7 ml/min、カラム温度210℃で測定した。

（赤外吸収スペクトル）

日本分光工業㈱、A-202を用いてKBrの錠剤にして測定した。

（¹H-NMRスペクトル）

日本電子（株）製、JMN-GSX270により、溶媒として重クロロホルムを用いて55℃で測定した。

製造例 2～5

製造例1において、エチレン-アクリル酸エステルとして第1表に示したものをを用いたほかは製造例1と同様にして本発明の原料として用いられるエチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体をえた。

えられた共重合体の物性として重量平均分子量および各構造単位の含量を製造例1と同様にして調べた。その結果を第1表に示す。

〔以下余白〕

製造例 番 号	エチレン- アクリル酸エステル共重合体		エチレン- アクリル酸エステル- アクリル酸共重合体 (原料)			
	重量平均分子量	アクリル酸エステルの種類 およびその含量 (モル%)	重量平均分子量	各構造単位の含量 (モル%)		
				エチレン	アクリル酸エステル	アクリル酸
1	78000	アクリル酸エチル 7	22000	93	3	4
2	100000	アクリル酸メチル 20	34000	80	0	20
3	72000	アクリル酸プロピル 35	17000	65	5	30
4	61000	アクリル酸ブチル 20	13000	80	10	10
5	46000	アクリル酸エチル 9	6500	91	0	9

実施例 1

温度計、攪拌機、滴下ロートおよびディーン・スターク (Dean stark) 分水器を備えた内容量 1 l の 4 つ口フラスコにキシレン 400 ml、製造例 1 でえられたエチレン- アクリル酸エチル- アクリル酸共重合体 (原料) 150 g およびパラトルエンスルホン酸 1.0 g を仕込んだ。

つぎに、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン 21.1 g を仕込み、オイルバスを用いて 140 °C に加熱し、生成した水をキシレンとの共沸により連続的に除去し、さらに 140 °C で 17 時間反応し、生成する水の共沸が認められなくなるまでアミド化反応を継続した。

反応混合物 458 g を 80 °C に冷却し、本発明の中間体を含む反応混合物 10 g を分取し、残りの反応混合物に滴下ロートよりメチルアイオダイド 28.7 g を 1 時間かけて徐々に滴下した。この間発熱が認められたが、冷却により反応温度を 90 °C に維持し、滴下終了後は 100 °C で 4 時間熟成反応を行なった。

先に分取した本発明の中間体およびえられた反応混合物を取り出し、各々別々に多量のメタノール中へ投入し、生成した沈澱物を回収し、真空乾燥し、生成物をえた。収量は中間体 3.5 g、アクリルアミド系共重合体 187.5 g であり、収率は原料のエチレン- アクリル酸エチル- アクリル酸共重合体基準で各々 96.7% および 98% であった。

つぎに、えられた本発明の中間体およびアクリルアミド系共重合体の赤外吸収スペクトル、¹H-NMR スペクトル、重量平均分子量および数平均分子量を調べた。赤外吸収スペクトル、重量平均分子量および数平均分子量の結果を第 2 表に示す。

中間体の赤外吸収スペクトルを第 3 図、¹H-NMR スペクトルを第 4 図に、またアクリルアミド系共重合体の赤外吸収スペクトルを第 5 図、¹H-NMR スペクトルを第 6 図に示す。

また、中間体およびアクリルアミド系共重合体の分子量分布曲線をそれぞれ第 7 図および第

8 図に示す。

実施例 2 ～ 9

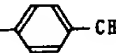
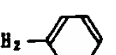
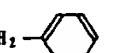
実施例 1 において、製造例 1 でえられたエチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体のかわりに、第 2 表に示した共重合体を用い、またアミンおよび 4 級化剤として第 2 表に示したものをを用いたほかは実施例 1 と同様にしてアクリルアミド系共重合体をえた。

えられたアクリルアミド系共重合体の収率、赤外吸収スペクトル、¹H-NMR スペクトル、重量平均分子量および数平均分子量を実施例 1 と同様にして調べた。収率、赤外吸収スペクトル、重量平均分子量および数平均分子量の測定結果を収率とあわせて第 2 表に示す。

〔以下余白〕

第 2 表

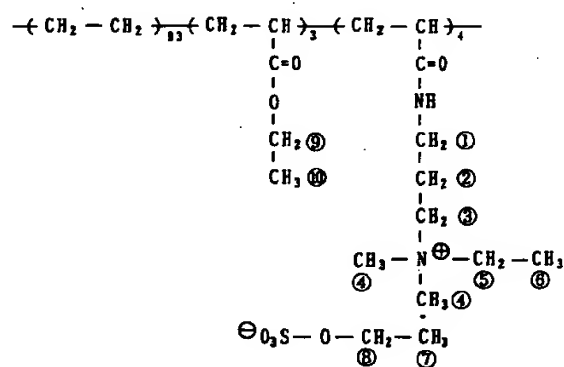
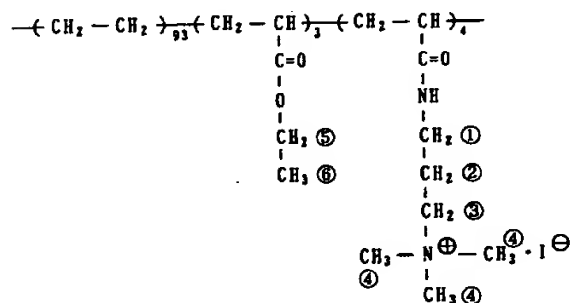
実施例 番 号	使用した 中間体 (製造例 番号)	アミンの種類およびその使用量 (カルボキシ基100モル に対する量) (モル)	4 級化剤およびその使用量 (3級アミン100モルに対する量) (モル)	中 間 体		ア ク リ ル ア ミ ド 系 共 重 合 体			
				重量平均 分子量	数平均 分子量	収 率 (%)	色 調	赤 外 吸 収 ス ペ ク ト ル	
								特 性 吸 収	
1	1	N, N-ジメチルアミノ プロピルアミン 110	メチルアイオダイド 100	14200	3060	98.0	淡黄色	1730cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1530cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
2	1	N, N-ジメチルアミノ プロピルアミン 110	ジエチル硫酸 103	14200	3060	99.8	淡黄色	1730cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1540cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
3	1	N, N-ジメチルアミノ プロピルアミン 110	α-クロロパラキシレン 105	14200	3060	97.9	淡黄色	1735cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1545cm ⁻¹ (71F ν _{C-N}); 820cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
4	1	N, N-ジメチルアミノ エチルアミン 105	ベンジルクロライド 105	13100	3050	97.5	淡黄色	1725cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1530cm ⁻¹ (71F ν _{C-N}); 760cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
5	5	N, N-ジメチルアミノ プロピルアミン 110	ジエチル硫酸 103	3100	780	98.8	淡黄色	1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1550cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
6	1	N, N-ジメチルネオペン チルジアミン 120	ジエチル硫酸 103	15500	3370	96.7	淡黄色	1730cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1550cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
7	2	N, N-ジエチルアミノ プロピルアミン 105	メチルアイオダイド 103	30500	6350	98.7	淡黄色	1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1545cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
8	3	N, N-ジメチルアミノ エチルアミン 105	ジエチル硫酸 103	11150	2530	99.5	淡黄色	1725cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1530cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	
9	4	N, N-ジエチルアミノ エチルアミン 105	ベンジルクロライド 105	7370	1640	97.5	淡黄色	1730cm ⁻¹ (749レ-ト ν _{C=O}); 1650cm ⁻¹ (71F ν _{C=O}); 1530cm ⁻¹ (71F ν _{C-N}); 760cm ⁻¹ (71F ν _{C-N})	

重量平均 分子量	数平均 分子量	アクリルアミド構造単位				X^{\ominus}
		R^2	R^3	R^4	R^5	
19400	4120	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	I^{\ominus}
19900	4230	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$C_2H_5-O-SO_3^{\ominus}$
20010	4250	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2-$ 	Cl^{\ominus}
15600	3890	$-(CH_2)_2-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2-$ 	Cl^{\ominus}
4000	990	$-(CH_2)_3-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$C_2H_5-O-SO_3^{\ominus}$
21000	4500	$-(CH_2-C(CH_3)_2-CH_2)-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$C_2H_5-O-SO_3^{\ominus}$
33000	7020	$-(CH_2)_3-$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-CH_3$	I^{\ominus}
14050	3050	$-(CH_2)_2-$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$C_2H_5-O-SO_3^{\ominus}$
9100	2000	$-(CH_2)_2-$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-CH_2-$ 	Cl^{\ominus}

なお、 1H -NMR スペクトルの測定結果（ケミカルシフト (ppm)）は、以下のとおりである。

（ 1H -NMR スペクトルの測定結果）

（イ）実施例 1



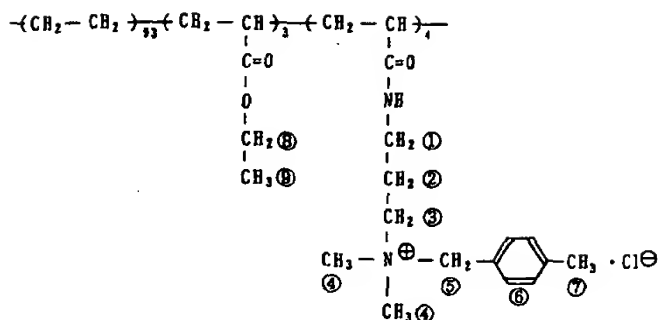
（ケミカルシフト (ppm)）

① : 3.4、② : 2.2、③ : 3.8、④ : 3.4、
⑤ : 4.1、⑥ : 1.5

（ケミカルシフト (ppm)）

① : 3.4、② : 2.2、③ : 3.7、④ : 3.1、
⑤ : 3.5、⑥ : 1.5、⑦ : 1.5、⑧ : 4.1、
⑨ : 4.1、⑩ : 1.5

(八) 实施例 3



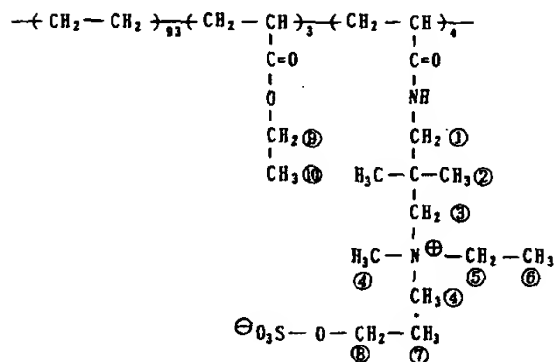
(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.3 、 ② : 2.2 、 ③ : 3.7 、 ④ : 3.1 、
⑤ : 4.6 、 ⑥ : 7.2 ~ 7.4 、 ⑦ : 2.3 、
⑧ : 4.1 、 ⑨ : 1.5

(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.4 、 ② : 2.1 、 ③ : 3.5 、 ④ : 3.1 、
⑤ : 3.5 、 ⑥ : 1.5 、 ⑦ : 1.5 、 ⑧ : 4.1

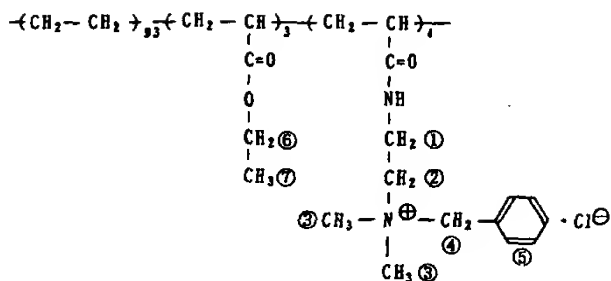
(ハ) 実施例 6



(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.5 、 ② : 1.5 、 ③ : 3.9 、 ④ : 3.1 、
⑤ : 3.5 、 ⑥ : 1.5 、 ⑦ : 1.5 、 ⑧ : 4.1 、
⑨ : 4.1 、 ⑩ : 1.5

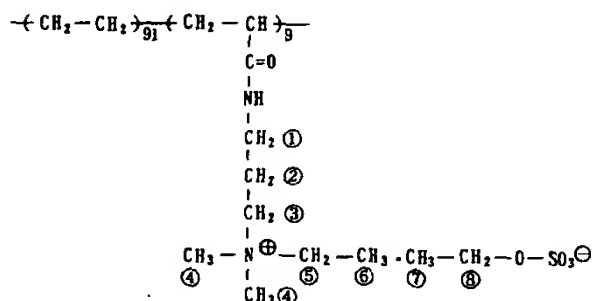
(二) 实施例 4



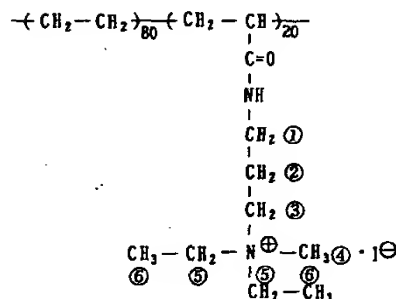
(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.4 、 ② : 3.8 、 ③ : 3.3 、 ④ : 4.9 、
⑤ : 7.4 ~ 7.6 、 ⑥ : 4.1 、 ⑦ : 1.5

(ホ) 実施例 5



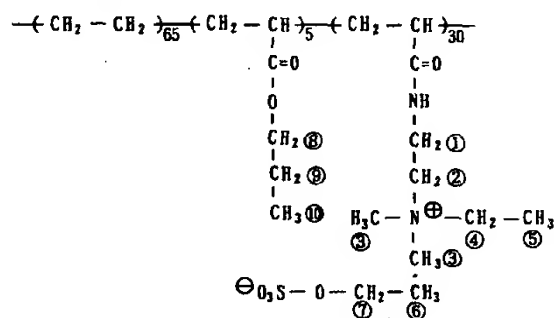
(ト) 実施例 7



(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.4 、 ② : 2.2 、 ③ : 3.8 、 ④ : 3.1 、
⑤ : 3.5 、 ⑥ : 1.5

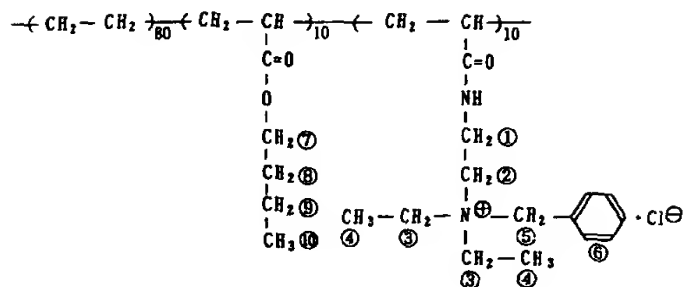
(子) 实施例 8



(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.8、② : 3.8、③ : 3.1、④ : 3.5、
 ⑤ : 1.5、⑥ : 1.5、⑦ : 4.1、⑧ : 4.1、
 ⑨ : 1.5、⑩ : 1.5

(リ) 実施例 9



(ケミカルシフト (ppm))

① : 3.8、② : 3.8、③ : 3.5、④ : 1.5、
 ⑤ : 4.9、⑥ : 7.4 ~ 7.6、⑦ : 4.0、
 ⑧ : 1.5、⑨ : 1.5、⑩ : 1.5

② 持続性

試験フィルムを30日間室温で保存後、20℃、60% RHの条件下で24時間放置後、前記①と同様にして表面固有抵抗値を測定した。

③ 耐水性

本発明のアクリルアミド系共重合体からなるフィルムについては室温で30日間保存後に、また本発明のアクリルアミド系共重合体とポリプロピレンからなるフィルムについては40℃のオープン中で14日間エージングした後に、その表面を洗剤としてママレモン(ライオン(株)製)水溶液で十分に洗浄後、イオン交換水で十分にすすぎ、そのうち20℃、60% RHの雰囲気中で24時間放置し、前記①と同様に表面固有抵抗を測定した。

(ロ) 耐ブロッキング性

本発明のアクリルアミド系共重合体をポリプロピレンに配合して作製したフィルム2枚を20cm×20cmのガラス板にはさみ、40℃のオ

実験例 1 ~ 9

各実施例でえられたアクリルアミド系共重合体または該共重合体10重量部とポリプロピレン樹脂(三井東圧(株)製: JS1429)90重量部のブレンド物を200℃に加熱したTダイ式の製膜装置に導入し、厚さ50μm、幅500mmの未延伸フィルムとした。

えられたフィルムを10cm×10cmに切り出し、試験用フィルムとした。また、対照品としてアクリルアミド系共重合体を用いないで作製したものも用意した。つぎに、えられたフィルムについて、表面固有抵抗、耐水性、耐ブロッキング性、透明性および強伸度を以下の方法にしたがって調べた。その結果を第3表に示す。

(イ) 表面固有抵抗

① 表面固有抵抗

試験フィルムを20℃、30% RH(相対湿度)または20℃、60% RHの条件下に24時間放置後、(株)川口電気製作所製、超絶縁計R-503型を用いて表面固有抵抗値を測定した。

オープンに入れ、14日間エージングした。14日後にフィルムを取り出し、手で引きはがし、ブロッキングの有無を測定した。

○ : ブロッキングなし

× : ブロッキングあり

(ハ) 透明性

本発明のアクリルアミド系共重合体をポリプロピレンに配合して作製したフィルムの透明性を目視により判定した。

○ : 透明性良好

× : 透明性に問題あり

(ニ) 強伸度

本発明のアクリルアミド系共重合体を配合してなるフィルムを幅10mm、長さ100mmに切出し、厚さ(Tmm)を測定した。このサンプルをチャック間50mmに設定したテンシロン型引張り試験装置にかけ、300mm/minの速度で引張り、破断強さ(S)と破断伸び(ε)をはかり、次式により引張り強度および伸度を求めた。

$$[\text{引張り強度}] = \frac{S(\text{kg})}{10\text{mm} \times 1\text{mm}} \quad (\text{kg} / \text{mm}^2)$$

$$[\text{伸 度}] = \frac{s(\text{mm})}{50\text{mm}} \times 100 (\%)$$

比較実験例 1

実験例 1～9 において、ブレンド物のかわりにポリプロピレンを用いたほかは同様にして試験用フィルムを作製し、各種物性を測定した。その結果を第 3 表に示す。

比較実験例 2

実験例 1～9 において、ブレンド物のかわりにポリプロピレン 100 重量部と帯電防止剤としてステアリルジエタノールアミド 3 重量部の混合物を用いたほかは同様にして試験用フィルムを作製し、各種物性を測定した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

実 験 例 番 号	表 面 固 有 抵 抗 (Ω)								耐プロ ツキン グ 性	透明性	強 伸 度		
	アクリルアミド系共重合体				アクリルアミド系共重合体/ ポリプロピレン(10/90:重量比)						引 張 り 強 度 (kg/mm ²)	伸 度 (%)	
	2 4 時 間 後		30日後	水洗後	2 4 時 間 後		30日後	水洗後					
	20℃30%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃30%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃60%RH					
1	3.3×10 ⁸	7.6×10 ⁷	7.8×10 ⁷	8.1×10 ⁷	8.9×10 ¹⁰	4.3×10 ¹⁰	5.2×10 ¹⁰	4.9×10 ¹⁰	○	○	4.5	630	
2	1.6×10 ⁸	8.5×10 ⁷	8.1×10 ⁷	8.5×10 ⁷	1.1×10 ¹¹	5.3×10 ¹⁰	5.1×10 ¹⁰	5.3×10 ¹⁰	○	○	4.2	660	
3	4.3×10 ⁸	1.5×10 ⁷	1.6×10 ⁷	1.8×10 ⁷	6.8×10 ¹⁰	2.4×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	○	○	4.4	620	
4	9.3×10 ⁸	2.4×10 ⁸	2.0×10 ⁸	3.5×10 ⁸	8.8×10 ¹¹	3.8×10 ¹¹	3.7×10 ¹¹	3.9×10 ¹¹	○	○	4.3	715	
5	2.4×10 ⁸	1.0×10 ⁷	1.5×10 ⁷	2.0×10 ⁷	5.9×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	2.8×10 ¹⁰	2.6×10 ¹⁰	○	○	3.9	640	
6	1.4×10 ⁸	6.9×10 ⁷	6.9×10 ⁷	7.1×10 ⁷	2.1×10 ¹¹	8.0×10 ¹⁰	8.3×10 ¹⁰	8.5×10 ¹⁰	○	○	4.6	680	
7	6.2×10 ⁷	1.8×10 ⁷	2.0×10 ⁷	1.9×10 ⁷	3.0×10 ¹⁰	1.1×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	2.0×10 ¹⁰	○	○	4.7	670	
8	5.6×10 ⁷	1.7×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.9×10 ⁷	2.1×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.1×10 ¹⁰	1.5×10 ¹⁰	○	○	4.1	710	
9	2.0×10 ⁸	7.8×10 ⁷	7.7×10 ⁷	7.9×10 ⁷	1.3×10 ¹¹	5.8×10 ¹⁰	5.7×10 ¹⁰	6.3×10 ¹⁰	○	○	4.0	610	
比 較 実験例	1	—	—	—	—	9.1×10 ¹⁶	8.5×10 ¹⁶	7.3×10 ¹⁶	9.7×10 ¹⁶	○	○	4.8	650
	2	—	—	—	—	5.8×10 ¹³	4.3×10 ¹¹	2.1×10 ¹²	5.3×10 ¹⁴	×	×	3.1	310

第3表に示した結果から明らかなように、本発明のアクリルアミド系共重合体は、熱可塑性樹脂にすぐれた帯電防止能を付与し、しかも熱可塑性樹脂の透明性および強伸度を低下させることがなく、また耐ブロッキング性にすぐれたものであることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明のアクリルアミド系共重合体は、熱可塑性樹脂にすぐれた帯電防止能を付与するものであり、また熱可塑性樹脂を用いて成形されたフィルム、成形品の透明性、強伸度などの物性を低下させることがなく、しかも耐ブロッキング性にすぐれたものであるため、種々の熱可塑性樹脂に広範囲に適用しうるものである。

4 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ製造例1でえられた中間体に用いたエチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体の赤外吸収スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのグラフ、第3図

および第4図はそれぞれ本発明の実施例1でえられたアクリルアミド系共重合体の中間体の赤外吸収スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのグラフ、第5図および第6図はそれぞれ本発明の実施例1でえられたアクリルアミド系共重合体の赤外吸収スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、第7図および第8図はそれぞれ本発明の実施例1でえられた中間体の分子量分布曲線およびアクリルアミド系共重合体の分子量分布曲線である。

特許出願人

第一工業製薬株式会社

特許出願人

東レ株式会社

代理人弁理士

朝日奈宗太 ほか2名

図1

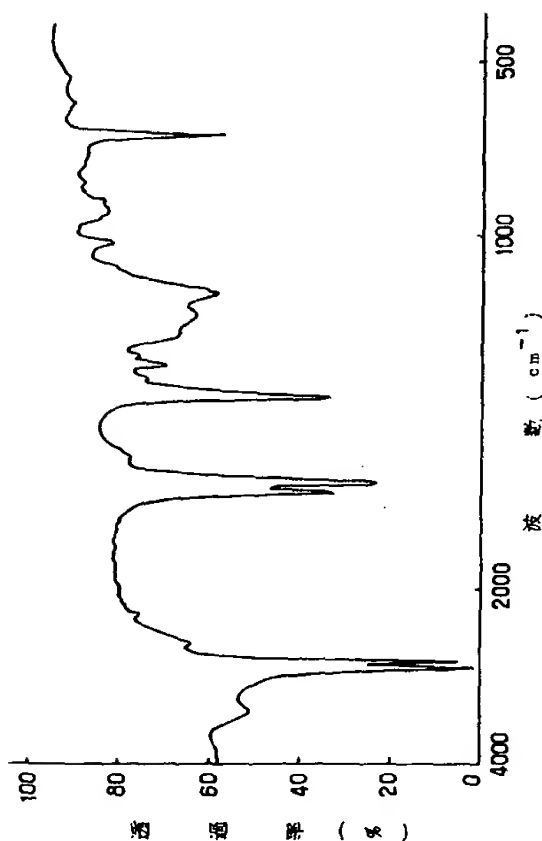


図2

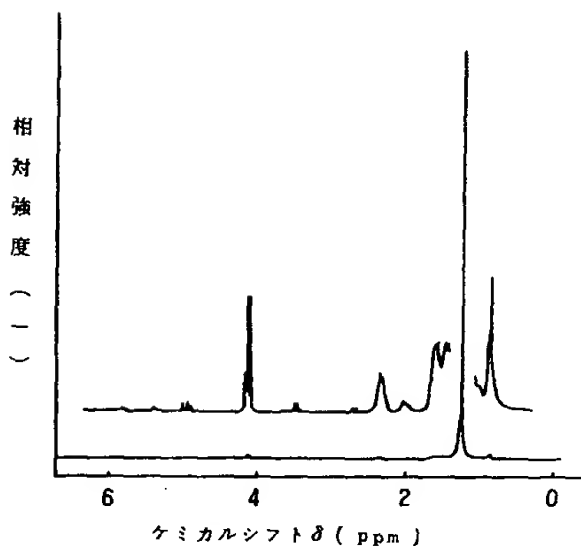


図 3

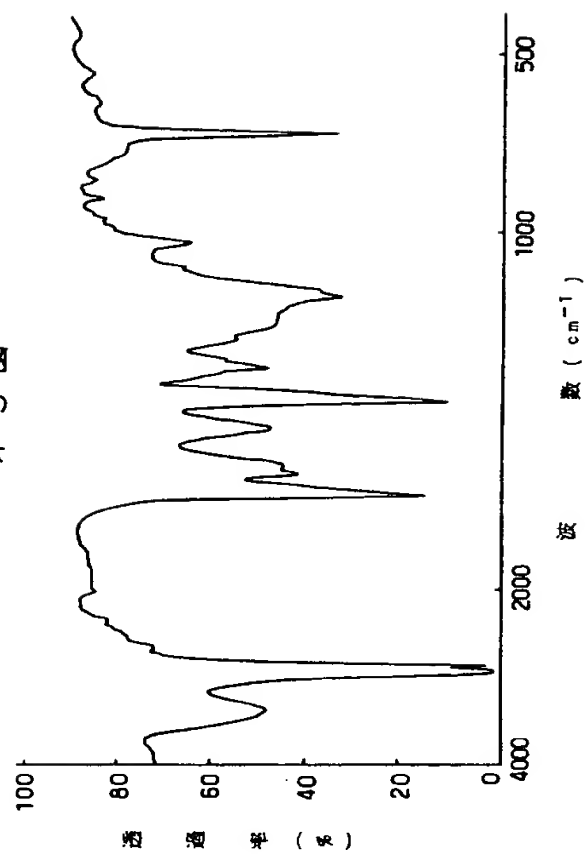


図 4

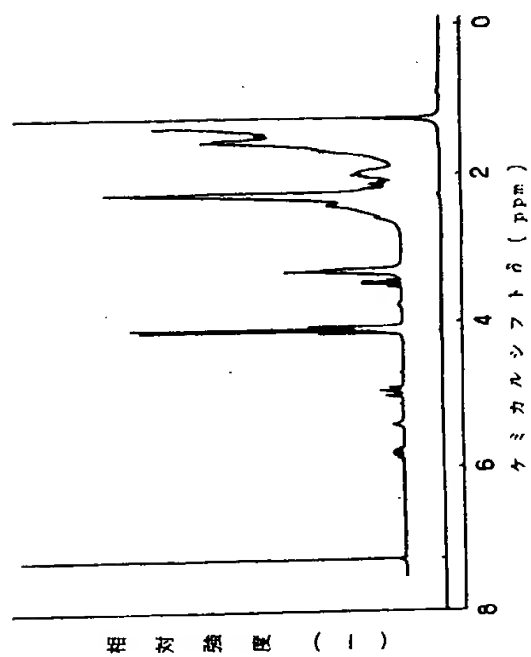


図 5

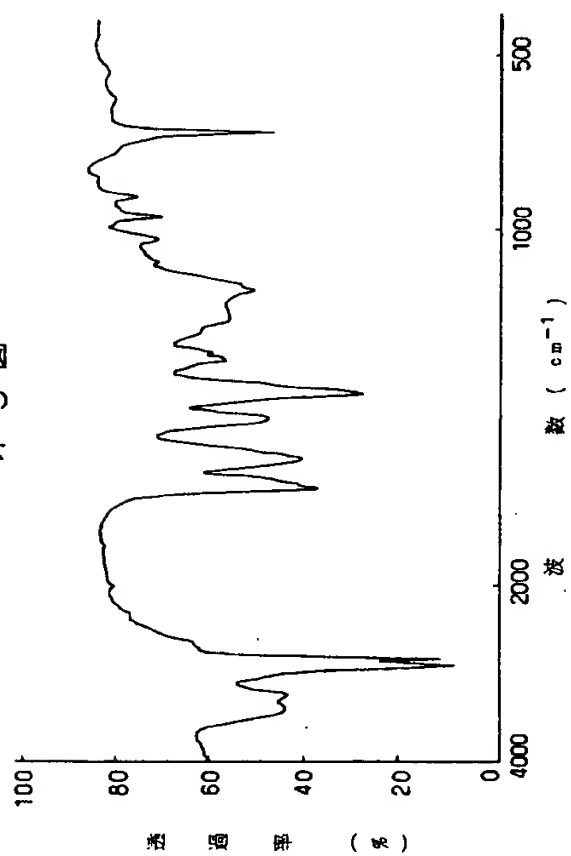


図 6

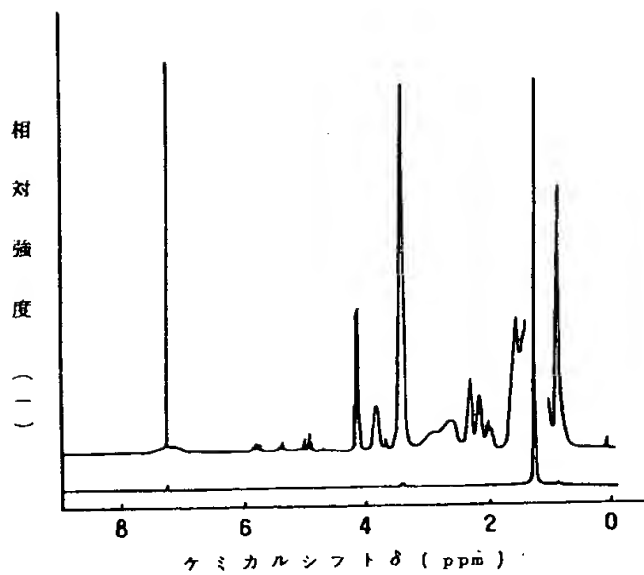


図 7

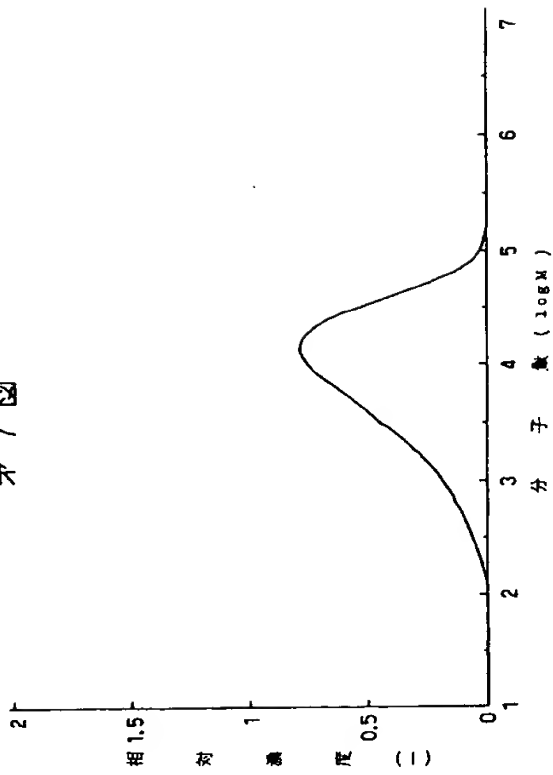
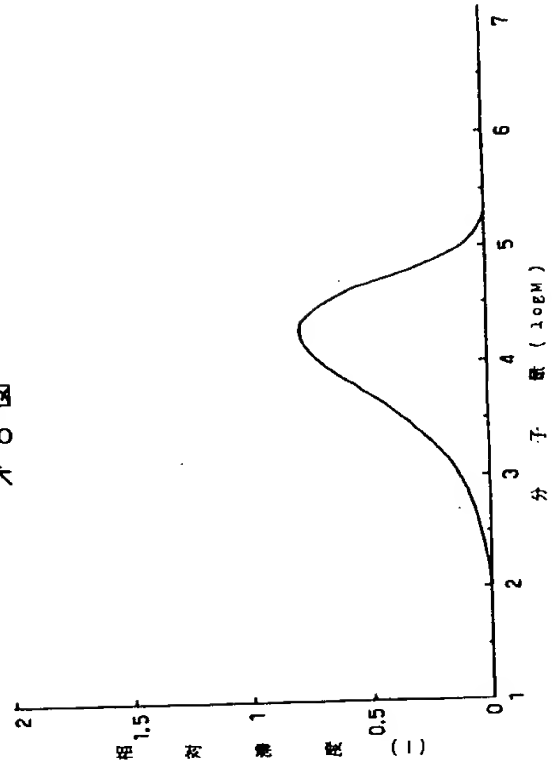


図 8



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

//(C 08 F 210/02
220:60
220:18
220:14)

7242-4 J
7242-4 J
7242-4 J

⑦発 明 者 和 田

理

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

手続補正書(自発)

平成4年1月14日

特許庁長官 深沢 亘 殿

1 事件の表示

平成2年特許願第331085号

2 発明の名称

アクリルアミド系共重合体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

名 称 (350) 第一工業製薬株式会社

代表者 杉山友男

ほか1名

4 代理人 午540

住 所 大阪市中央区谷町二丁目2番22号

NSビル

氏 名 (6522) 井理士 朝日奈宗太

電話 (06) 943-8922 (代)

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(2) 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書4頁10行の「熱可塑樹脂」を「熱可塑性樹脂」と補正する。

(2) 同19頁13行の「共重合体」を「共重合」と補正する。

(3) 同39頁11行および40頁2行に「試験フィルム」とあるのを、いずれも「試験用フィルム」と補正する。

(4) 同43頁の「第3表」(全体)をつぎのとおり補正する。

〔以下余白〕

第 3 表

実験例 番号	表面固有抵抗 (Ω)								耐フ ロ キ ン 性	透明性	強 伸 度	
	アクリルアミド系共重合体				アクリルアミド系共重合体/ ポリプロピレン(10/90:重量比)						引 張 り 強 度 (kg/mm ²)	伸 度 (%)
	24時 間 後		30日後	水洗後	24時 間 後		30日後	水洗後				
	20℃30%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃30%RH	20℃60%RH	20℃60%RH	20℃60%RH				
1	3.1×10 ⁸	7.6×10 ⁷	7.8×10 ⁷	8.1×10 ⁷	8.9×10 ¹⁰	4.3×10 ¹⁰	5.2×10 ¹⁰	4.9×10 ¹⁰	○	○	4.5	690
2	1.6×10 ⁸	8.5×10 ⁷	8.1×10 ⁷	8.5×10 ⁷	1.1×10 ¹¹	5.3×10 ¹⁰	5.1×10 ¹⁰	5.3×10 ¹⁰	○	○	4.2	660
3	4.3×10 ⁸	1.5×10 ⁷	1.6×10 ⁷	1.8×10 ⁷	6.8×10 ¹⁰	2.4×10 ¹⁰	3.1×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	○	○	4.4	620
4	9.3×10 ⁸	2.4×10 ⁸	3.0×10 ⁸	3.5×10 ⁸	8.8×10 ¹¹	3.8×10 ¹¹	3.7×10 ¹¹	3.9×10 ¹¹	○	○	4.3	715
5	2.4×10 ⁸	1.0×10 ⁷	1.5×10 ⁷	2.0×10 ⁷	5.9×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	2.8×10 ¹⁰	2.6×10 ¹⁰	○	○	1.9	140
6	1.4×10 ⁸	6.9×10 ⁷	6.9×10 ⁷	7.1×10 ⁷	2.1×10 ¹¹	8.0×10 ¹⁰	8.3×10 ¹⁰	8.5×10 ¹⁰	○	○	4.6	680
7	6.2×10 ⁷	1.8×10 ⁷	2.0×10 ⁷	1.9×10 ⁷	3.0×10 ¹⁰	1.1×10 ¹⁰	2.1×10 ¹⁰	2.0×10 ¹⁰	○	○	1.7	67
8	5.6×10 ⁷	1.7×10 ⁷	1.8×10 ⁷	1.9×10 ⁷	2.1×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰	1.1×10 ¹⁰	1.5×10 ¹⁰	○	○	4.1	710
9	2.0×10 ⁸	7.8×10 ⁷	7.7×10 ⁷	7.9×10 ⁷	1.3×10 ¹¹	5.8×10 ¹⁰	5.7×10 ¹⁰	6.3×10 ¹⁰	○	○	4.0	670
比較 実験例												
1	—	—	—	—	9.1×10 ¹⁶	8.5×10 ¹⁶	7.3×10 ¹⁶	9.7×10 ¹⁶	○	○	4.8	650
2	—	—	—	—	5.8×10 ¹³	4.3×10 ¹¹	2.1×10 ¹²	5.3×10 ¹⁴	×	×	3.1	310

- (5) 同45頁8行の「実施例1で」を「実施例1
で」と補正する。

以 上